

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04736169 **Image available**

ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

PUB. NO.: 06-207169 [JP 6207169 A]

PUBLISHED: July 26, 1994 (19940726)

INVENTOR(s): HIRONAKA YOSHIO

 SHOJI HIROSHI

 HOSOKAWA CHISHIO

APPLICANT(s): IDEMITSU KOSAN CO LTD [330172] (A Japanese Company or
 Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 05-282512 [JP 93282512]

FILED: November 11, 1993 (19931111)

INTL CLASS: [5] C09K-011/06; H05B-033/14

JAPIO CLASS: 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY -- Other); 43.4 (ELECTRIC POWER --
 Applications)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide an organic electroluinescence element containing a specific quinoxaline compound, having high luminance, high luminous efficiency and long life and useful for electronic device, display element, etc.

CONSTITUTION: The element contains a quinoxaline compound of formula I (Z is single bond, O, etc.; X and Y are 1-6C alkyl, 6-18C aryl, etc.; n is 1-3) (e.g. 2,2',3,3'-tetraphenyl-6,6'-diquinoxaline). The compound of formula I is preferably used as a light-emitting layer or electron injection layer of an organic electroluminescence element. The compound of formula I can be produced e.g. by reacting an .alpha.-diketone of formula II with an o-phenylenediamine of formula III in a solvent such as chloroform under stirring for 0.1-20hr.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-207169

(43) 公開日 平成6年(1994)7月26日

(51) Int. Cl.⁵
C09K 11/06
H05B 33/14識別記号
Z 9159-4H

F I

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全21頁)

(21) 出願番号 特願平5-282512

(22) 出願日 平成5年(1993)11月11日

(31) 優先権主張番号 特願平4-306953

(32) 優先日 平4(1992)11月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 弘中 義雄

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

(72) 発明者 東海林 弘

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株
式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

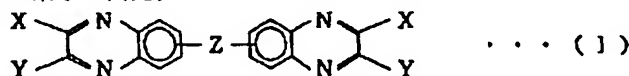
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【構成】 一般式 (I)

【目的】 高輝度、高発光効率及び長寿命化を達成した
有機エレクトロルミネッセンス素子の開発。

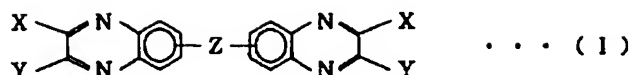
【化1】

(式中の記号は明細書に記載の通りである。) で表され
るキノキサリン化合物を含有する有機エレクトロルミネ

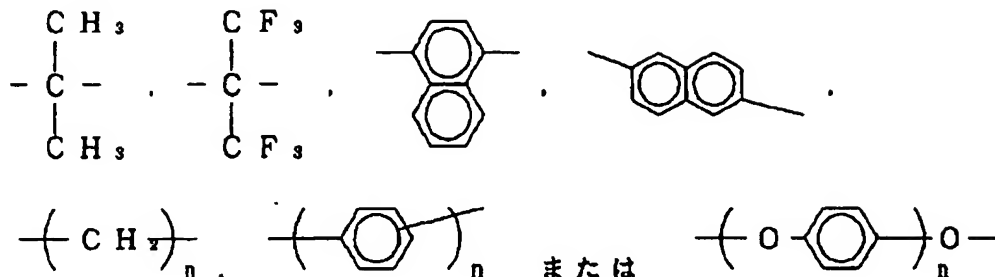
ッセンス素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)



(式中、Zは単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、



を示し、XおよびYはそれぞれ水素、炭素数1~6のアルキル基、置換または無置換の炭素数6~18のアリール基、あるいは置換または無置換の炭素数3~12の複素環残基を示す。上記置換基は、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、水酸基、カルボキシル基、メチルチオ基、エチルチオ基、ハロゲン、炭素数1~6のアルコキシ基、炭素数1~6のアルコキシカルボニル基、炭素数1~8のジアルキルアミノ基、炭素数2~12のジアルキレンオキシ基、炭素数1~6のアルキレンジオキシ基、炭素数1~6のアルキレンオキシ基あるいは炭素数1~6のアルキル基である。また、nは1~3の整数を示す。)で表されるキノキサリン化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 請求項1記載のキノキサリン化合物を含む層を、一対の電極間に挟持してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 電子注入層の少なくとも一層が、請求項1記載のキノキサリン化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

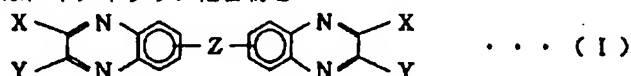
【請求項4】 発光層の少なくとも一層が、請求項1記載のキノキサリン化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 正孔注入層の少なくとも一層が、請求項1記載のキノキサリン化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは、キノキサリン化合物を



【0006】 (式中、Zは単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、

【化1】

【化2】

または

有機エレクトロルミネッセンス素子の構成成分として用いることにより、高輝度、高発光効率及び長寿命化を達成した有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子と記す。)に電子注入層を設けて発光効率を高める試みがなされてきた。この場合、エキサイプレックスの形成が見られたり、高輝度の発光は得られるものの発光寿命が短いという欠点があった。また、長時間の通電により金属電極と有機層の剥離が発生したり、有機層と電極が結晶化し白濁化し発光輝度が低下するため、このような現象を防ぐ必要があった。キノキサリン化合物を有機EL素子の構成成分として用いた例として、米国特許第5077142号(1991年)で開示された2,3-ジフェニルキノキサリンがある。しかし、融点が124~125℃と低いため、有機EL素子のアモルファス薄膜層として用いても結晶化がすぐ起こり、殆ど発光しないという問題があった。そこで、本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研究を重ねた。

【0003】

【課題を解決するための手段】 その結果、特定のキノキサリン化合物を有機EL素子の構成成分として用いることにより、上記問題点を解決できることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

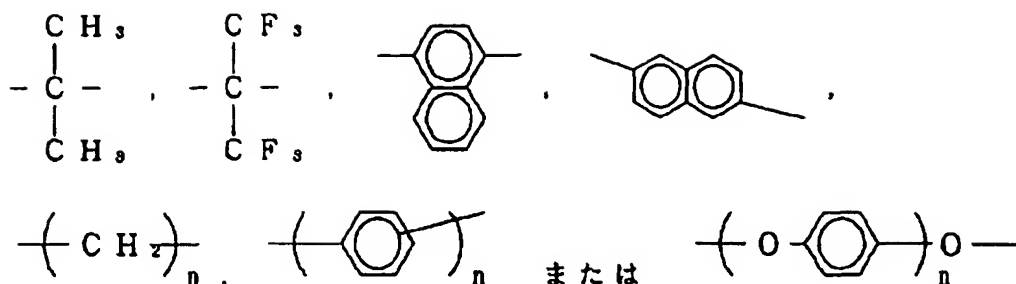
【0004】 すなわち、本発明は、一般式(1)

【0005】

【化3】

【0007】

【化4】



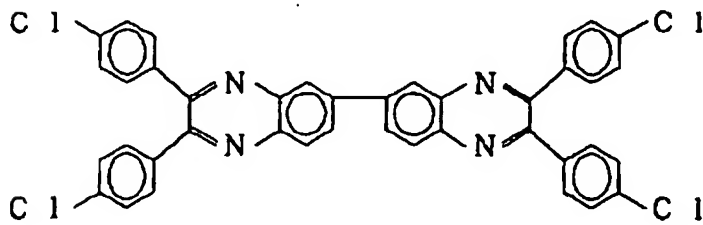
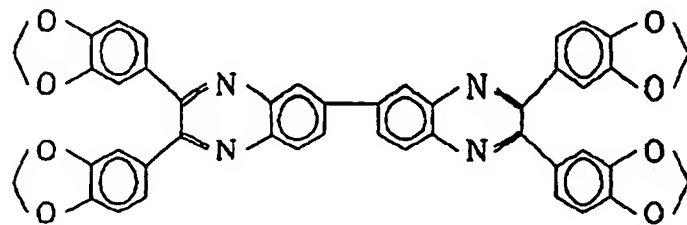
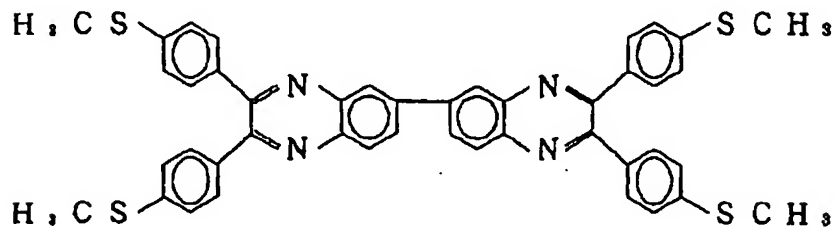
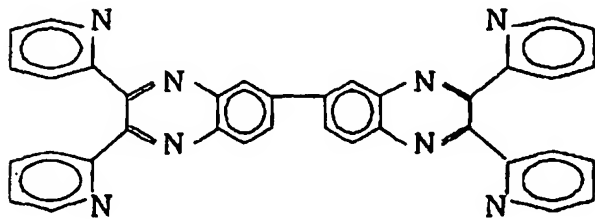
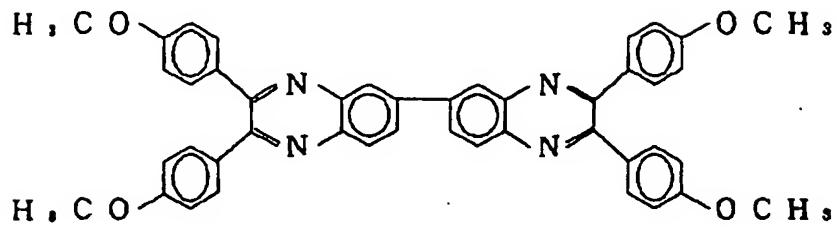
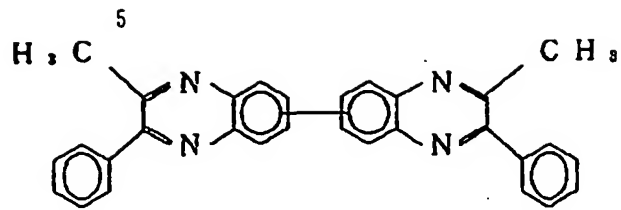
【0008】を示し、XおよびYはそれぞれ水素、炭素数1～6のアルキル基、置換または無置換の炭素数6～18のアリール基、あるいは置換または無置換の炭素数3～12の複素環残基を示す。上記置換基は、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ハロゲン、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、炭素数1～8のジアルキルアミノ基、炭素数2～12のジアルキレンオキシ基、炭素数1～6のアルキレンジオキシ基、炭素数1～6のアルキレンオキシ基あるいは炭素数1～6のアルキル基である。また、nは1～3の整数を示す。)で表されるキノキサリン化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

【0009】本発明は、上記一般式(I)で表されるキノキサリン化合物を含有した有機EL素子である。ここで、一般式(I)のXおよびYとしては、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基、置換または無置換のフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ターフェニル基、ピレニル基などの炭素数6～18のアリール基、置換または無置換のフラン基、チオフェン基、ピロール基、ピラゾール基、イミダゾール基、トリアゾール基、イソオキサゾール基、オキサゾール基、フラザン基、イソチアゾール基、チアゾール基、ピリジン基、ピリミジン基、ピラジン基、オキサジン基、チアジン基、ベンゾフラン基、チオナフテン基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、キノリン基、イソキノリン基、キノキサリン基、キナゾリン基、フタラジン基、アクリジン基、フェナジン基、チアントレン基などの炭素数3～12の複素環残基を示す。この複素環残基のうち、XおよびYの少なくとも一方がヘテロ原子(N, S, O)を含むものであることが好ましい。上記置換基としては、ニトロ基、アミノ基、シアノ

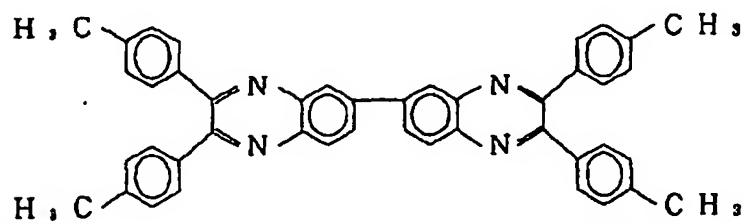
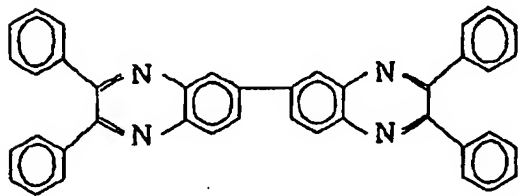
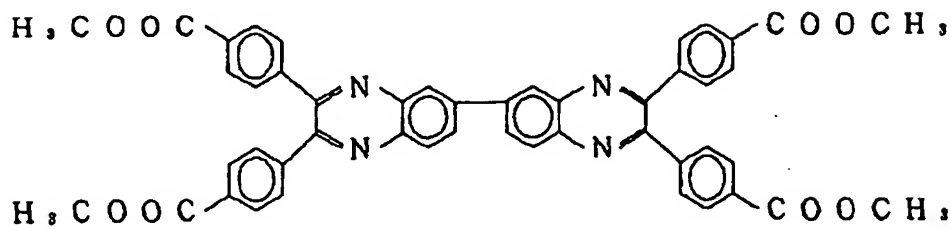
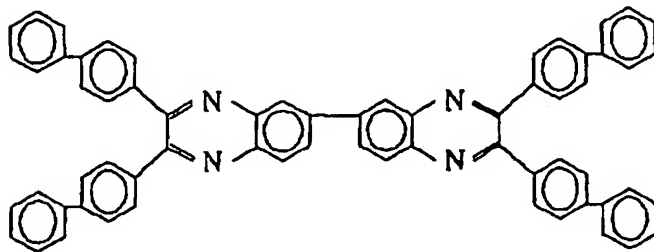
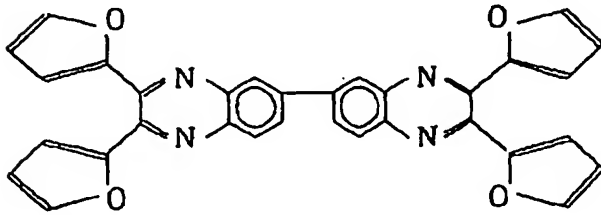
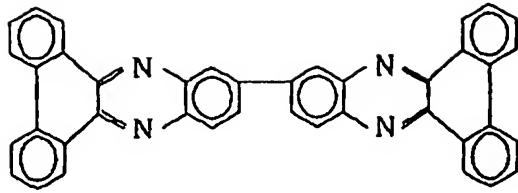
基、水酸基、カルボキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、碘素)、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、イソペントキシ基、tert-ペントキシ基、ネオペントキシ基、ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基、フェノキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基などの炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ(n-ブチル)アミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジ(tert-ブチル)アミノ基、ジ(sec-ブチル)アミノ基などの炭素数1～8のジアルキルアミノ基、ジメチレンオキシ基、ジエチレンオキシ基、ジプロピレンオキシ基などの炭素数2～12のジアルキレンオキシ基、メチレンジオキシ基、エチレンジオキシ基、プロピレンジオキシ基などの炭素数1～6のアルキレンジオキシ基、メチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基などの炭素数1～6のアルキレンオキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基などの炭素数1～6のアルキル基などが挙げられる。上記XとYは、置換基間で結合して飽和または不飽和の4～7員環を形成してもよい。さらに、本発明で用いるキノキサリン化合物は、XとYが異なる場合、キノキサリン環の6位と7位の結合位置により6, 6'-一体、6, 7'-一体、7, 7'-一体の構造異性体を生じるが、単独の異性体でもそれら異性体の混合物でもよい。本発明で用いられる上記一般式(I)で表されるキノキサリン化合物としては、

【0010】

【化5】

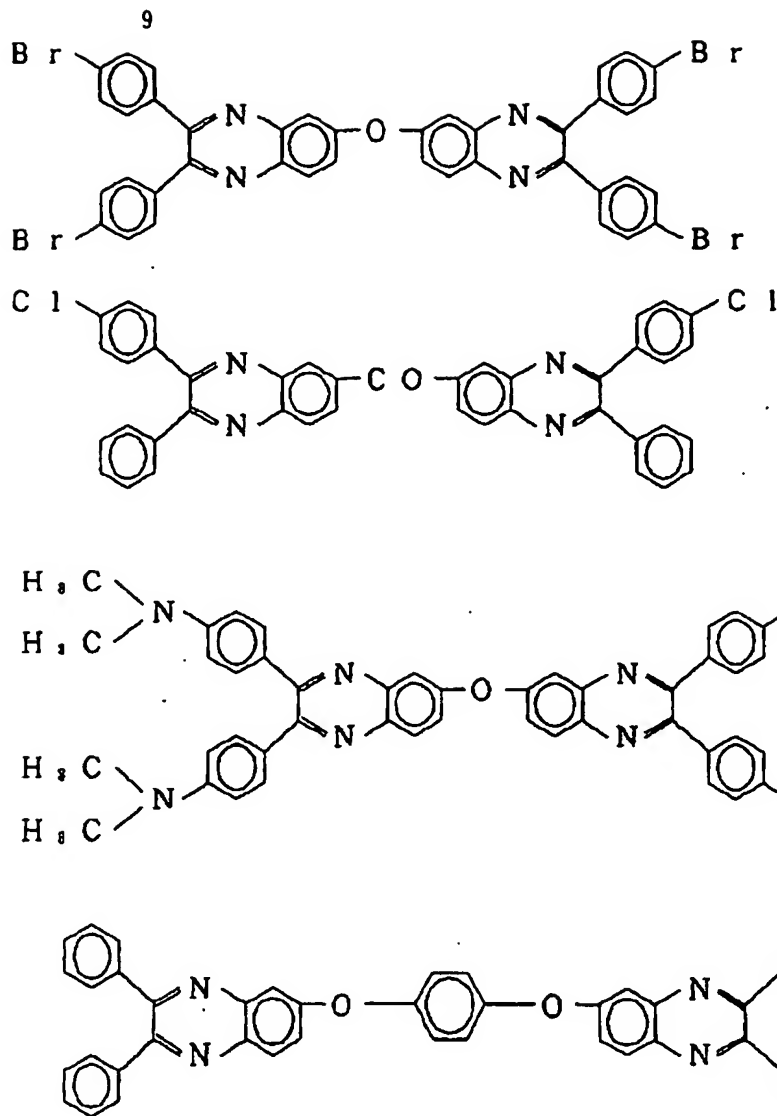


7



[0012]

40 [化7]



【0013】などが挙げられる。本発明は、上記一般式 (I) で表される構造を有するキノキサリン化合物を含有する有機EL素子であり、その素子構成としては、例えば陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極、陽極／発光層／電子注入層／陰極、陽極／正孔注入層／発光層／陰極、陽極／発光層／陰極型などが挙げられる。上記一般式 (I) で表される構造を有するキノキサリン化合物は、好ましくは発光層、電子注入層を構成するものである。素子構成においては、正孔注入層や電子注入層は必要ではないが、これらの層を有する素子は発光性能が向上する利点がある。また、一対の電極間に上記正孔注入層、発光層、電子注入層を混合させた形で挟持させてもよい。さらに、各成分を安定に存在させるため、高分子化合物などのバインダーを用いて混合層を作製してもよい。

【0014】ここで、本発明の有機EL素子として、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極型を例にして説明する。本発明の素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については特に制限はなく、従来の有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えばガラス、透明プラスチック、石英などからなるも

のをを用いることができる。

【0015】このEL素子における正極としては、仕事関数の大きい (4 eV以上) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI, ITO, SnO₂, ZnOなどの導電性透明材料が挙げられる。該正極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0016】一方、陰極としては、仕事関数の小さい (4 eV以下) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、Al/Al₂O₃、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これ

らの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百 Ω /□以下が好ましく、膜厚は通常10~500 nm、好ましくは50~200 nmの範囲で選ばれる。なお、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極のいずれか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0017】本発明の発光層の発光材料としては、上記一般式(I)で表される構造を有するキノキサリン化合物が好ましい。このキノキサリン化合物が発光層以外で用いられている場合は、発光層の発光材料について特に制限されることはなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0018】上記キノキサリン化合物以外の発光材料としては、例えば、多環縮合芳香族化合物、ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキサノイド化合物、ジスチリルベンゼン系化合物など薄膜形成性の良い化合物を用いることができる。ここで、上記多環縮合芳香族化合物としては、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン骨格を含む縮合環発光物質等を挙げることができる。

【0019】上記ベンゾオキサゾール系、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤としては、例えば特開昭59-194393号公報に記載されているものを用いることができ、その代表例としては、2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チアジアゾール; 4, 4'-ビス(5, 7-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン; 4, 4'-ビス(5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン; 2, 5-ビス(5, 7-ジ-*t*-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン; 2, 5-ビス(5-(α , α , -ジメチルベンジル)-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン; 2, 5-ビス(5, 7-ジ-(2-メチル-2-ブチル)-2-ベンゾオキサゾリル)-3, 4-ジフェニルチオフェン; 2, 5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン; 4, 4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル; 5-メチル-2-(2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ビニル)ベンゾオキサゾール; 2-(2-(4-クロロフェニル)ビニル)ナフト(1, 2-d)オキサゾールなどのベンゾオキサゾール系、2, 2'-(*p*-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾールなどのベンゾチアゾール系、2-(2-(4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル)ビニル)ベンゾイミダゾール; 2-(2-(4-カルボキシフェニル)ビニル)ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール系などの蛍光増白剤が挙げられる。

【0020】上記金属キレート化オキサノイド化合物としては、例えば特開昭63-295695号公報に記載されているものを用いることができる。その代表例としては、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ(f)-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ(亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノニル)メタン)などの8-ヒドロキシキノリン系金属鎖体やジリチウムエピンドリジオンなどが挙げられる。

【0021】他には、欧州特許第0373582号明細書に記載のジスチリルベンゼン誘導体、同0388768号明細書に記載のジメチリデン誘導体、特開平2-191694号公報のクマリン誘導体、特開平2-252793号公報のジスチリルピラジン誘導体、特開平2-196885号公報のペリレン誘導体、特開平2-255789号公報のナフタレン誘導体、特開平2-289676号公報及び同2-88689号公報のフタロペリノン誘導体、特開平2-250292号公報のスチリルアミン誘導体及び同2-289675号公報のシクロペンタジエン誘導体など、目的とする発光色及び性能などから適宜選択することができる。上記の有機化合物からなる発光層は、所望に応じて2層以上の積層構造でもよく、米国特許第4, 769, 292号明細書に開示されているように蛍光物質を加えて形成してもよい。この場合上記有機化合物は薄膜状の層であり、発光領域の機能の注入機能及び発光機能の一部を受持ち、一方、蛍光物質はその有機化合物の層の中に微量(数モル%以下)存在させ、電子と正孔の再結合にตอบสนองして発光するといった発光機能の一部を担っている。さらに、発光領域に用いる有機化合物は薄膜性を有していない化合物であってもよく、このような化合物の例としては、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン; 1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン; テトラフェニルシクロペンタジエンなどが挙げられる。しかし、これらの薄膜性を有しない材料は、素子の寿命が短い欠点を有する。この発光層は、これらの発光材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記発光層とは別種の化合物からなる発光層を積層したものであってもよい。

【0022】次に、本発明の有機EL素子の正孔注入層は、正孔伝達化合物から成るものであって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、そのう

え、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。このような正孔注入層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、正孔を適切に発光層へ伝達しうるものであり、例えば $10^4 - 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に少なくとも $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ の正孔移動度を有するものが好適である。この正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0023】上記正孔伝達化合物としては、例えば前記一般式(I)で表されるキノキサリン化合物、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号などに記載のもの)、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体などを挙げることができる。また、電荷注入輸送材料としては、シラザン誘導体、ポリシラン系、アニリン系共重合体、また、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマーなどが挙げられる。

【0024】本発明においては、上記の正孔伝達化合物または電荷注入輸送材料を正孔注入材料として使用することができるが、次に示すポルフィリン化合物(特開昭63-295696号公報などに記載のもの)及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報など参照)、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。該ポルフィリン化合物の代表例としては、ポルフィン、1,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン銅(II);1,10,15,20-テトラフェニル21H,23H-ポルフィン亜銅(II);5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H,23H-ポルフィン;シリコンフタロシアニンオキシド;アルミニウムフタロシアニクロリド;フタロシアニン(無金属);ジリチウムフタロシアニン;銅テトラメチルフタロシアニン;銅フタロシアニン;クロムフタロシアニン;亜鉛フ

タロシアニン;鉛フタロシアニン;チタニウムフタロシアニンオキシド;マグネシウムフタロシアニン;銅オクタメチルフタロシアニンなどが挙げられる。

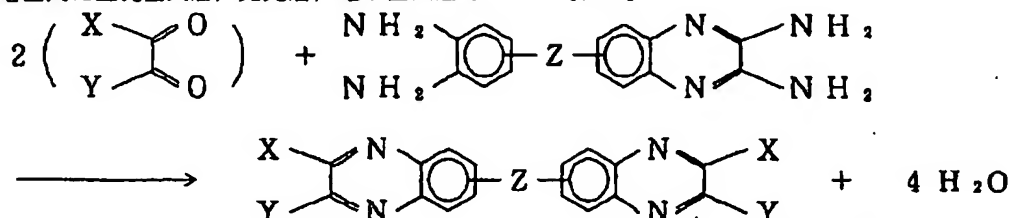
【0025】また、該芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノフェニル;N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TPDA);2,2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン;1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン;N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル;1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン;ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン;ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン;N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル;N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル;4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル;N,N,N'-トリ(p-トリル)アミン;4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン;4-N,N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン;3-メトキシ-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベンゼン;N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。また、Si, SiC, CdSなどの無機物半導体の結晶、非晶材料も用いることができる。この正孔注入層は、これらの正孔注入材料一種又は二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記正孔注入層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。

【0026】また、本発明で用いる有機EL素子の電子注入層は、電子注入材料から成るものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。本発明の場合は、上記一般式(I)で表される化合物が好ましい。このキノキサリン化合物が、電子注入層以外で用いられている場合は、電子注入材料について特に制限されることはなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0027】この電子注入層は、これらの電子注入材料1種又は2種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物からなる電子注入層を積層したものであってもよい。さらに無機物であるp型-Si, p型-SiCによる正孔注入材料、n型 α -Si, n型 α -SiCによる電子注入材料を電子注入材料として用いることができる。例えば、国際公開WO90/05998に開示されている無機半導体などが挙げられる。

【0028】次に、本発明の方法において、有機EL素

子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極からなるE L素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μm以下、好ましくは10～200 nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、発光層、電子注入層の材料からなる薄膜を形成させる。この薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50～400℃、真空度10⁻⁴～10⁻⁷ Pa、蒸着速度0.01～50 nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5 nm～5 μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。これらの層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1 μm以下好ましくは50～200 nmの範囲の膜厚になるように、例えば蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のE L素子が得られる。なお、このE L素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。また、一対の電極間に正孔注入層、発光層、電子注入層を



【0032】具体的には、α-ジケトンおよびオーフェニレンジアミン誘導体をクロロホルム、アルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコールなど）または酢酸などの溶媒中で攪拌または加熱攪拌するか、無溶媒のまま200℃前後で加熱攪拌する。この反応時間は0.1～20時間が好ましい。

混合させた形で挟持させた陽極／発光層／陰極からなる素子の作製方法としては、例えば適当な基板の上に、陽極用物質からなる薄膜を形成し、正孔注入材料、発光材料、電子注入材料、ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリエーテルなどの結着剤などからなる溶液を塗布するか、又はこの溶液から浸漬塗工法により薄膜を形成させ発光層とし、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させるものがある。ここで、作製した発光層上に、さらに発光層または電子注入層の材料となる素子材料を真空蒸着し、その上に陰極用物質からなる薄膜を形成させてもよい。

【0029】このようにして得られたE L素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5～40 V程度を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、正極が+、負極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

【0030】ここで、本発明の特徴である一般式(Ⅰ)で表されるキノキサリン化合物の合成方法について簡単に触れておく。なお、本発明で用いるキノキサリン化合物の合成方法は、下記方法に限定されるものではない。一般式(Ⅰ)のキノキサリン化合物の合成方法は、下記合成スキームによる。

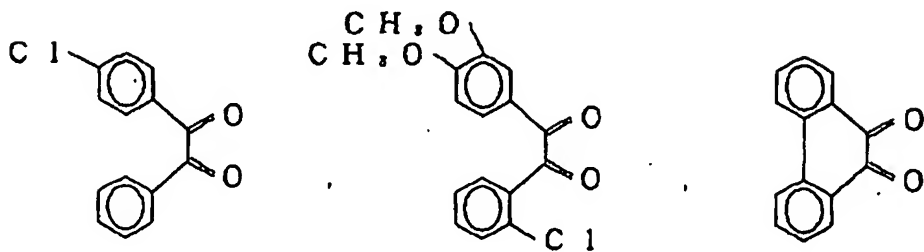
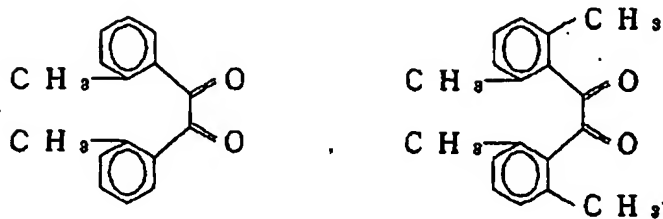
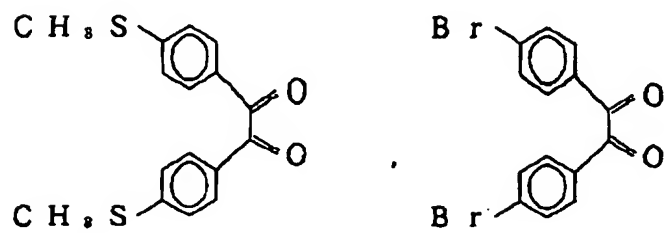
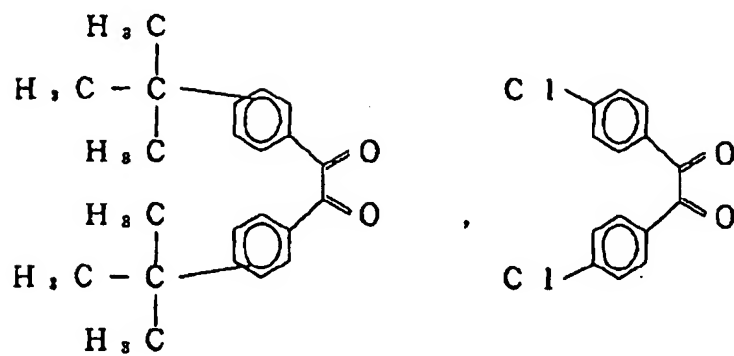
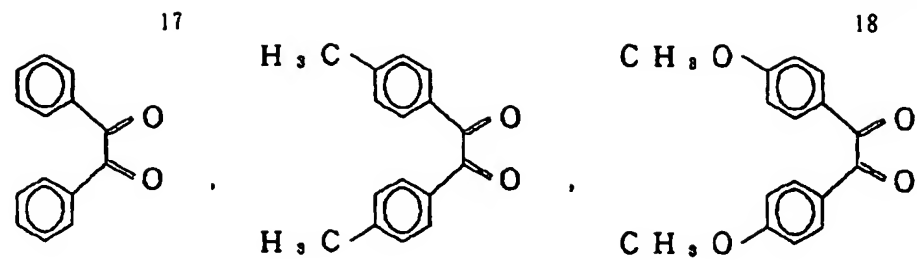
【0031】

【化8】

この反応でXとYが異なる場合、キノキサリン環同士の結合位置により、6, 6'-体、6, 7'-体、7, 7'-体の構造異性体の混合物を生じる。ここで用いるジケトンとしては、

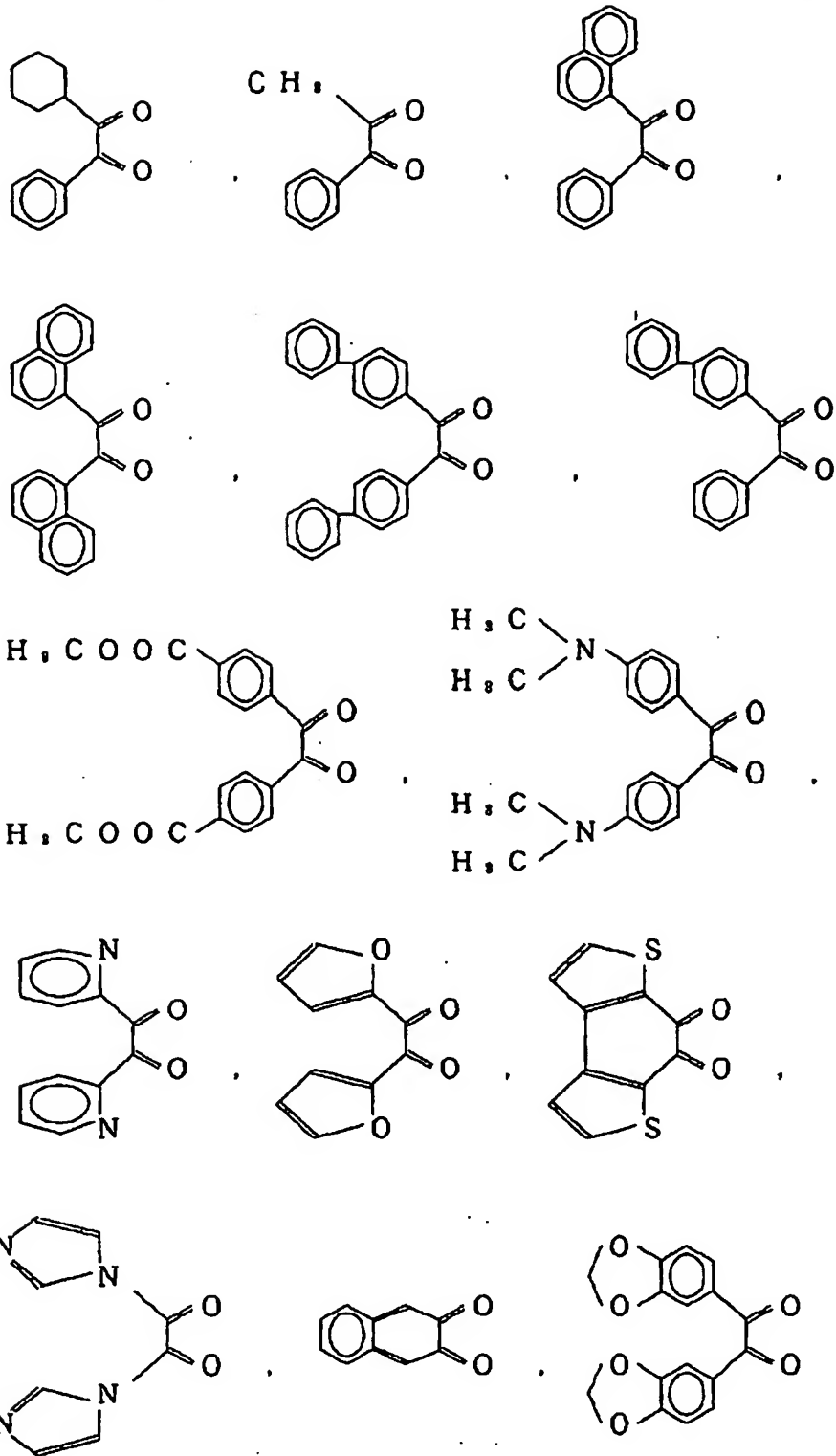
【0033】

【化9】

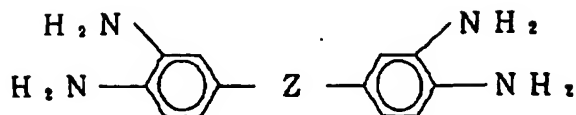
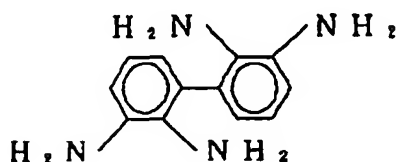
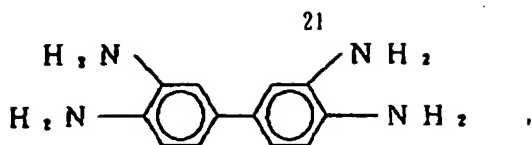


【0034】

【化10】



【0035】が挙げられる。また、 α -フェニレンジア
 ミン誘導体としては、
 【0036】
 【化11】



(式中、Z は前記と同じである。)

【0037】が挙げられる。

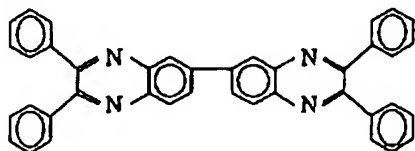
【0038】

【実施例】本発明を合成例、実施例及び比較例を用いて、さらに詳しく説明する。

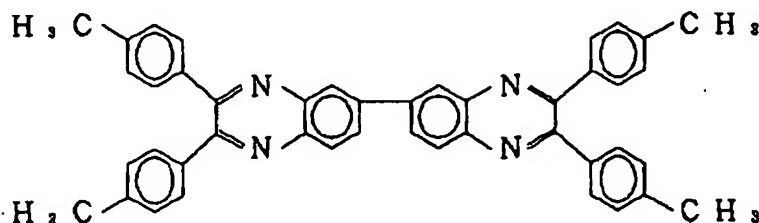
合成例 1

【0039】

【化12】



【0040】2, 2', 3, 3'-テトラフェニル-



【0043】2, 2', 3, 3'-テトラ(p-トリル)-6, 6'-ジキノキサリンの合成
n-ブタノール40ミリリットルおよび酢酸20ミリリットルの混合溶液に3, 3'-ジアミノベンジン2.14 g (0.01モル) を溶かし、次いで酢酸20ミリリットルに4, 4'-ジメチルベンジル4.8 g (0.02モル) を溶かした温溶液を加え4時間、80℃で攪拌した。放冷後、生成した黄土色粉末を吸引濾過した。この黄土色粉末を冷やしたエタノールで洗浄して淡黄色粉末5.0 g (収率: 95% (0.0095モル)) を得た。この黄色粉末の融点は334℃であった。得られた淡黄色粉末の質量分析の結果、 $m/z = 618$ (M^+) であった。また、プロトン核磁気共鳴 (^1H-NMR , 基準: TMS, 溶媒: DMSO, 測定波長: 400 MHz) 測定の結果、

6, 6'-ジキノキサリンの合成

3, 3'-ジアミノベンジン2.14 g (0.01モル) とベンジル4.2 g (0.02モル) をクロロホルム中で8時間還流し、溶媒を濾別して黄土色粉末を得た。さらに、トルエンより再沈澱させて淡黄色粉末5.0 g (収率: 89% (0.0089モル)) を得た。この淡黄色粉末の融点は312℃であった。得られた淡黄色粉末の質量分析の結果、 $m/z = 562$ (M^+) であった。また、プロトン核磁気共鳴 (^1H-NMR , 基準: テトラメチルシラン (TMS), 溶媒: ジメチルスルホキシド (DMSO), 測定波長: 400 MHz) 測定の結果、

$\delta = 7.35 \sim 7.44$ ppm (m, 12H, フェニル基の3, 4位のH)

$\delta = 7.52 \sim 7.57$ ppm (m, 8H, フェニル基の2位のH)

$\delta = 8.3$ ppm (d, 2H, キノキサリン環の8位のH)

$\delta = 8.45$ ppm (q, 2H, キノキサリン環の7位のH)

$\delta = 8.54$ ppm (d, 2H, キノキサリン環の5位のH)

であった。以上から、目的のキノキサリン化合物が合成されていることが確認された。なお、実施例においては上記淡黄色粉末を塩化メチレンを展開溶媒として用い、シリカゲルカラムで分離した精製物を用いた。

【0041】合成例 2

【0042】

【化13】

結果、

$\delta = 2.35$ ppm (s, 12H, フェニル基の3位のH)

$\delta = 6.92 \sim 6.98$ ppm (m, 8H, フェニル基の3位のH)

$\delta = 7.46 \sim 7.53$ ppm (m, 8H, フェニル基の2位のH)

$\delta = 8.22$ ppm (d, 2H, キノキサリン環の8位のH)

$\delta = 8.37$ ppm (q, 2H, キノキサリン環の7位のH)

$\delta = 8.55$ ppm (d, 2H, キノキサリン環の5位のH)

であった。以上から、目的のキノキサリン化合物が合成

されていることが確認された。なお、実施例においては上記淡黄色粉末を塩化メチレンを展開溶媒として用い、シリカゲルカラムで分離した精製物を用いた。

【0044】合成例3～17

第1表に示したジケトンおよびテトラアミノ芳香族化合物を用いた以外は、合成例1と同様にして反応を行っ

た。得られたキノキサリン化合物を第2表に示す。但し、合成例7, 8, 9および12の化合物は昇華法により精製した。

【0045】

【表1】

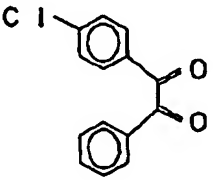
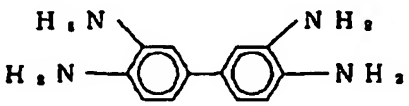
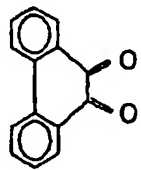
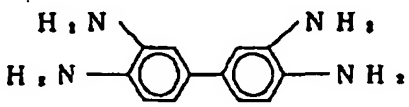
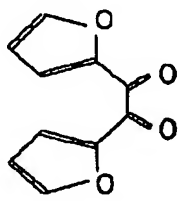
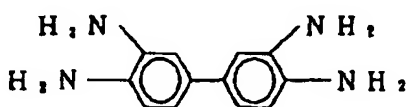
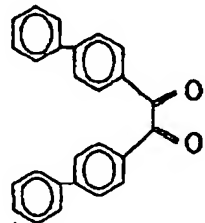
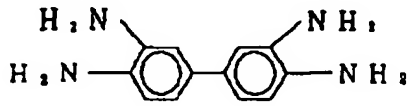
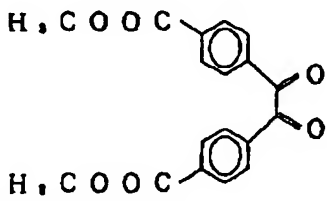
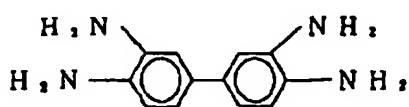
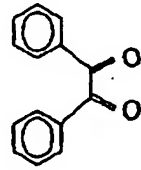
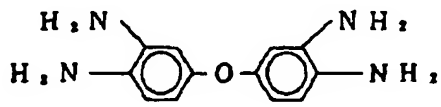
第1表(1)

	ジケトン	テトラアミノ芳香族化合物
合成例3	H_2C 	
合成例4	CH_3O CH_3O	
合成例5		
合成例6	CH_3S CH_3S	
合成例7		

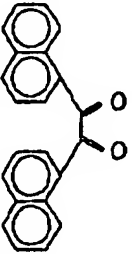
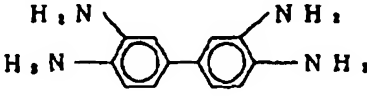
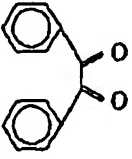
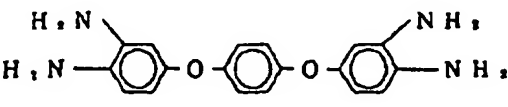
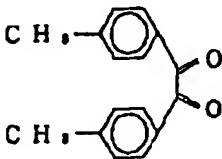
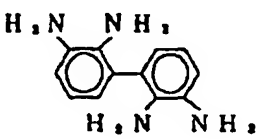
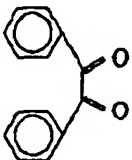
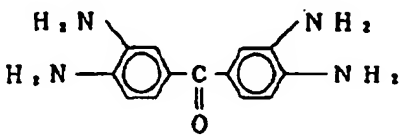
【0046】

【表2】

第 1 表 (2)

	ジケトン	テトラアミノ芳香族化合物
合成例 8		
合成例 9		
合成例 10		
合成例 11		
合成例 12		
合成例 13		

第1表(3)

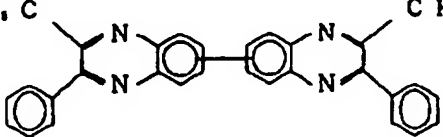
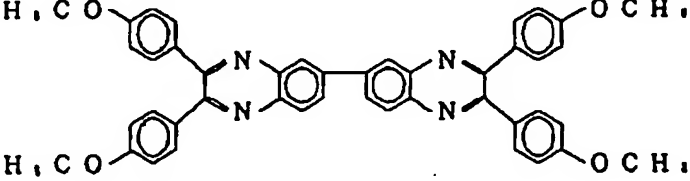
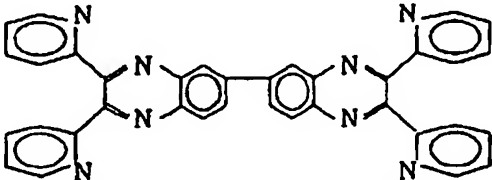
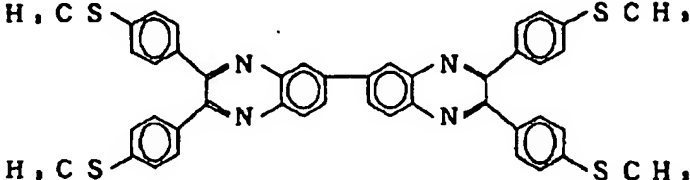
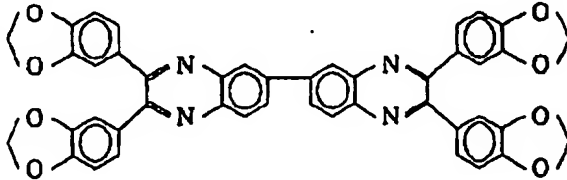
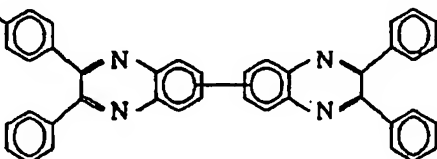
	ジケトン	テトラアミノ芳香族化合物
合成例14		
合成例15		
合成例16		
合成例17		

{0048}

【表4】

55
56
57

第 2 表 (1)

	キノキサリン化合物
合成例 3	$\text{H, C} \quad \text{CH,}$  <p>6,6';6,7';7,7'- キノキサリン化合物 の混合物</p>
合成例 4	$\text{H, CO} \quad \text{OCH,}$  <p>H, CO OCH,</p>
合成例 5	
合成例 6	$\text{H, CS} \quad \text{SCH,}$  <p>H, CS SCH,</p>
合成例 7	
合成例 8	$\text{Cl} \quad \text{Cl}$ 

[0 0 4 9]

【表 5】

第 2 表 (2)

	キノキサリン化合物
合成例 9	
合成例 10	
合成例 11	
合成例 12	
合成例 13	

[0 0 5 0]

【表6】

第 2 表 (3)

	キノキサリン化合物
合成例 14	
合成例 15	
合成例 16	
合成例 17	

【 0 0 5 1 】 実施例 1

膜厚 100 nm の ITO 透明電極が設けられているガラス基板 (25 mm × 75 mm × 1.1 mm : HOYA 社製) を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで 30 分間超音波洗浄し、さらに浸漬して洗浄した。この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。一方、モリブデン製抵抗加熱ポートに、N, N' -ジフェニル - N, N' -ビス (3 - メチルフェニル) (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン (TPDA) 200 mg を入

40

れ、別のモリブデン製抵抗加熱ポートに、4, 4' - ビス (2, 2 - ジフェニルビニル) ビフェニル (DPVBI) 200 mg を入れ、さらに別のモリブデン製抵抗加熱ポートに、2, 2', 3, 3' - テトラフェニル - 6, 6' - ジキノキサリン (TPDQ) 200 mg を入れ真空蒸着装置に取り付けた。先ず、真空層を 4×10^{-4} Pa まで減圧した後、TPDA の入った前記加熱ポートに通電し、220℃ まで加熱して、蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm/秒で透明支持基板に蒸着し、膜厚 60 nm の正孔注入層を設けた。次いで、DPVBI の入った前記加

50

熱ポートに通電して 220℃ まで加熱して、蒸着速度 0.1 ~ 0.3 nm/秒で上記正孔注入層上に蒸着し、膜厚 40 nm の発光層を設けた。さらに、TPDQ の入った前記加熱ポートに通電して 314℃ まで加熱して、蒸着速度 0.1 nm/秒で上記発光層上に蒸着し、膜厚 20 nm の電子注入層を設けた。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。次に、真空層をあげ電子注入層上にステンレス鋼製のマスクを設置し、一方、モリブデン製抵抗加熱ポートにはマグネシウム 3 g、タングステン製の蒸着用バスケットに銀を 0.5 g 入れ、再度真空層を 2×10^{-4} Pa まで減圧した後、マグネシウム入りのポートに通電して、蒸着速度 1.5 ~ 2.0 nm/秒でマグネシウムを蒸着すると共に、同時に銀のバスケットを加熱し蒸着速度 0.1 nm/秒で銀を蒸着し、マグネシウムと銀の混合物からなる対向電極とすることにより、目的とする有機 EL 素子を作成した。この素子の ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀の混合物からなる対向電極を陰極として、直流 10 ボルトを印加したところ電流密度 14 mA/cm² の電流が流れ、青色の発光が得られた。この発光の最大波長は 474 nm、輝度は 230 cd/m²、発光

効率0.52ルーメン/Wであった。通電後50時間経ても電極表面の剥離や白濁化はなく、依然青色発光が認められた。

【0052】実施例2～13

TPDQの代わりに第3表に示す化合物を用い、蒸着時

の加熱温度を第3表に示すように変えた以外は、実施例1と同様にして素子を作製し評価を行った。得られた結果を第3表に示す。

【0053】

【表7】

第3表

	用いた キノリン化合物	蒸着時温度 (℃)	印加電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光輝度 (cd/m ²)
実施例2	合成例2	320	10	59	930
実施例3	合成例3	245	10	9	93
実施例4	合成例4	333	10	104	490
実施例5	合成例5	345	10	70	375
実施例6	合成例6	333	10	12	128
実施例7	合成例7	318	10	13	120
実施例8	合成例8	300	10	23	140
実施例9	合成例9	325	10	41	212
実施例10	合成例10	295	10	18	135
実施例11	合成例11	393	10	24	212
実施例12	合成例12	310	10	19	144
実施例13	合成例13	297	12	19	180

【0054】

【表8】

第 3 表 (続 き)

	発 光 効 率 (lm/W)	発 光 波 長 (nm)	電 極 の 付 着 性	素 子 の 寿 命 (時 間)
実 施 例 2	0. 5 3	4 7 4	良 好	50 時 間 以 上
実 施 例 3	0. 3 2	4 8 2	良 好	50 時 間 以 上
実 施 例 4	0. 1 5	4 8 3	良 好	50 時 間 以 上
実 施 例 5	0. 1 7	4 8 4	良 好	50 時 間 以 上
実 施 例 6	0. 3 3	4 8 3	良 好	50 時 間 以 上
実 施 例 7	0. 2 9	4 8 0	良 好	25 時 間 以 上
実 施 例 8	0. 1 9	4 7 8	良 好	25 時 間 以 上
実 施 例 9	0. 1 6	4 8 1	良 好	25 時 間 以 上
実 施 例 10	0. 2 4	4 7 4	良 好	25 時 間 以 上
実 施 例 11	0. 2 8	4 7 5	良 好	25 時 間 以 上
実 施 例 12	0. 2 0	4 7 4	良 好	25 時 間 以 上
実 施 例 13	0. 2 5	4 7 3	良 好	50 時 間 以 上

【 0 0 5 5 】 実 施 例 1 4

DPVBi の代わりにトリス (8 - ヒドロキシキノリン) アルミニウムを用い、蒸着時の加熱ポート温度を 280℃ に変えた以外は、実施例 1 と同様にして素子を作製し評価を行った。この素子の ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀の混合物からなる対向電極を陰極として、直流 10 ボルトを印加したところ電流密度 48 mA/cm² の電流が流れ、緑色の発光が得られた。この発光の最大波長は 510 nm、輝度は 670 cd/m²、発光効率 0.44 ルーメン/W であった。通電後 50 時間経ても電極表面の剥離や白濁化はなく、依然緑色発光が認められた。

【 0 0 5 6 】 実 施 例 1 5

DPVBi の代わりに TPDQ を用い、蒸着時の加熱ポート温度を 314℃ に変えた以外は、実施例 1 と同様にして真空槽を 4 × 10⁻⁴ Pa まで減圧した。その後、実施例 1 と同様に TPDA を 60 nm 製膜し、さらに TPDQ の入ったポートを 314℃ まで加熱し蒸着速度 0.1 nm/秒 で 60 nm 積層した。なお、蒸着時の基板温度は室温であった。次いで、真空槽を開けて、上記蒸着物の上にマスクを設置してから実施例 1 と同様の方法でマグネシウムと銀の混合物よりなる対向電極を蒸着積層して目的の素子を作製し評価を行った。この素子の ITO 電極を陽極、マグネシウムと銀の混合物からなる対向電極を陰極として、直流 15 ボルトを印加したところ電流密度 14 mA/cm² の電流が流れ、青紫色の発光が得

られた。この発光の最大波長は 450 nm、輝度は 200 cd/m²、発光効率 0.3 ルーメン/W であった。通電後 50 時間経ても電極表面の剥離や白濁化はなく、依然青紫色発光が認められた。

【 0 0 5 7 】 実 施 例 1 6

膜厚 100 nm の ITO 透明電極が設けられているガラス基板 (25 mm × 75 mm × 1.1 mm : HOYA 社製) を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで 30 分間超音波洗浄し、さらに浸漬して洗浄した。この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。一方、モリブデン製抵抗加熱ポートに、TPDA 200 mg およびポリ (N - ビニルカルバゾール) 200 mg をクロロベンゼン 40 ミリリットルに溶解して得られる溶液をスピンコーティングして正孔注入層とした。さらに、DPVBi 200 mg および合成例 2 で得られた 2, 2', 3, 3' - テトラ (p - トリル) - 6, 6' - ジキノキサリン 200 mg をクロロホルム 20 g に溶解して得られた溶液をスピンコーティングして発光層とした。上記スピンコーティングは、7000 回転/分で 50 秒間行い、膜厚は 500 ± 100 Å であった。次に、得られた基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ポートにマグネシウム 3 g を入れ、また別のモリブデン製抵抗加熱ポートにインジウムを 1 g 入れ、再び真空層を 4 × 10⁻⁴ Pa まで減圧した後、マグネシウム入りのポートに通電して、蒸着速度 2 ~ 3 nm/秒 で

マグネシウムを蒸着すると共に、同時に別のモリブデン製ボートのインジウムを加熱し蒸着速度0.1~0.2 nm/秒でインジウムを蒸着し、マグネシウムとインジウムの混合物からなる対向電極とすることにより、目的とする有機EL素子を作成した。この素子のITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合物からなる対向電極を陰極として、直流12ボルトを印加したところ電流密度58 mA/cm²の電流が流れ、緑青色の発光が得られた。この発光の最大波長は480 nm、輝度は320 cd/m²、発光効率0.14ルーメン/Wであった。 10

通電後50時間経ても電極表面の剥離や白濁化はなく、依然緑青色発光が認められた。

【0058】実施例17~20

TPDQの代わりに第4表に示す化合物を用い、蒸着時の加熱温度を第4表に示すように変えた以外は、実施例1と同様にして素子を作製し評価を行った。得られた結果を第4表に示す。

【0059】

【表9】

第4表

	用いた キノキリン化合物	蒸着時の温度 (℃)	印加電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光輝度 (cd/m ²)
実施例17	合成例14	300	12.5	14	221
実施例18	合成例15	340	12	16	169
実施例19	合成例16	190	11	9.1	110
実施例20	合成例17	286	10	24	88

【0060】

【表10】

第4表(続き)

	発光効率 (lm/W)	発光ピーク波長 (nm)	電極の 付着性	素子の寿命 (時間)
実施例17	0.40	476	良好	25時間以上
実施例18	0.28	470	良好	25時間以上
実施例19	0.35	470	良好	50時間以上
実施例20	0.12	480	良好	25時間以上

【0061】比較例1

TPDQの代わりに市販の2,3-ジフェニルキノキサリンを塩化メチレンを展開溶媒としてシリカゲルカラムにより精製した試料を用い、蒸着時の加熱ボート温度を215℃に変えた以外は、実施例1と同様にして素子を作製して評価を行った。この素子のITO電極を陽極、マグネシウムとインジウムの混合物からなる対向電極を陰極として、直流14ボルトを印加したところ電流密度22 mA/cm²の電流が流れ、緑青色の発光が得られた。この発光の最大波長は484 nm、輝度は53 cd

/m²、発光効率0.05ルーメン/Wであった。通電後、電極表面の剥離が認められ、発光減衰が激しく0.5時間で消光した。

【0062】

【発明の効果】以上の如く、本発明の有機EL素子は、高輝度、高い発光効率、長寿命を有するものである。したがって、本発明の有機EL素子は、エレクトロニクス、表示素子などの化学工業において有効に利用することができる。